#### PATENT COOPERATION TREATY

# **PCT**

#### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference  Le A 31 454-PC Pt	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)						
International application No. PCT/EP96/05335	International filing date (day/month/year) Priority date (day/month/year)  02 December 1996 (02.12.1996) 13 December 1995 (13.12.1995)						
nternational Patent Classification (IPC) or national classification and IPC  C08J 9/14							
Applicant	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT						
<ol> <li>This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</li> <li>This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.</li> <li>This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</li> <li>These annexes consist of a total of sheets.</li> </ol>							
3. This report contains indications relating to the following items:  I Basis of the report  II Priority  III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability  IV Lack of unity of invention  V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement  VI Certain documents cited  VII Certain defects in the international application  VIII Certain observations on the international application							
Date of submission of the demand  05 June 1997 (05.06.1)  Name and mailing address of the IPEA/EP	Date of completion of this report  15 January 1998 (15.01.1998)  Authorized officer						
European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Telephone No. 49-89-2399-0						

Translation

International application No.

#### PCT/EP96/05335

I. Basis o	f the report				
					ts which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):
	the inter	national	application as	originally filed.	
	the desc	ription,	pages	1 - 7	, as originally filed,
			pages		, filed with the demand,
			pages		, filed with the letter of,
			pages	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	, filed with the letter of
. D	the clain	ns,	Nos	1 - 10	, as originally filed,
_	_		Nos		, as amended under Article 19,
			Nos		, filed with the demand,
			Nos		, filed with the letter of,
			Nos		, filed with the letter of
	the draw	ings,	sheets/fig	<del></del>	, as originally filed,
			sheets/fig		, filed with the demand,
			sheets/fig		, filed with the letter of,
			sheets/fig		, filed with the letter of
2. The am	endments hav	e result	ed in the cance	ellation of:	
[	the descr	ription,	pages		
[	the clain	ns,	Nos		
[	 the draw	ings,	sheets/fig		
					nendments had not been made, since they have been considered e Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
	. ,		•		••
4. Additio	nal observation	ons, if ne	ecessary:		

International application No. PCT/EP 96/05335

V.	Reasoned statement under Article 3 citations and explanations supporting		y, inventive step or industrial applica	ability;	
1.	Statement				
	Novelty (N)	Claims	6,7	YES	
		Claims	1-5,8-10	NO	
	Inventive step (IS)	Claims		YES	
		Claims	6,7	NO	
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES	
		Claims		NO	

#### 2. Citations and explanations

The closest prior art document cited in the international search report is:

D1: EP-A-0 421 269.

D1 describes a process for the production of polyurethane rigid foamed materials in which polyols and polyisocyanates are processed in the presence of blowing agents into foamed materials. A mixture of blowing agents comprising 8 parts by weight (72.7%) of cyclopentane and 3 parts by weight (27.3%) of isobutane is especially preferred. Furthermore, propane and n-butane can be used. These blowing agent mixtures can also be used in combination with 3.0 parts by weight of water.

The use of foamed materials as interlayer for composite elements and for filling hollow spaces in refrigerator housings is also described.

In this connection, see D1, claims 1-3 and 10; column 11, lines 9-10; examples 1 and 4.

International application No. PCT/EP 96/05335

The subject matter of claims 1-5 and 8-10 is therefore no longer novel and the requirements of PCT Article 33(2) have not been met.

The claimed subject matter is so manifestly lacking in novelty that is cannot be determined which technical object is to be solved by which feature. At present it is therefore impossible to recognize which part of the application could form the basis of a new allowable claim.

The invention cannot therefore be considered to involve an inventive step and the stipulations of PCT Article 33(3) have therefore not been fulfilled.

If the application is to be further pursued in the regional phase, it is should be noted that at present, it contains process and use claims; the unity of the application can exist only if the product of the process is deemed to be novel.

International application No. PCT/EP 96/05335

VII. Certain defects in the international application	VII.	Certain	defects	in the	international	annlicatio
---	------	---------	---------	--------	---------------	------------

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The description did not cite document D1 and did not briefly outline the relevant prior art contained therein. The requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii) have thus not been met.

International application No. PCT/EP 96/05335

VIII. (	Certain observ	vations on the	e international	application
---------	----------------	----------------	-----------------	-------------

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claims 5 and 7 "preferably" contain data that have no delimiting function, as a result the claims are not clear and concise.

## VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## **PCT**

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des /	Anmelders oder Anwalts	WEITERES VORGEHE	siehe Mitteilui	ng über die Übersendung des internationalen rüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)			
LeA31454PCP				Priority date (Tag/Monat/Jahr)			
Internationales Akto		Internationales Anmeldedatun	n (lag/MonavJanr)	_			
PCT/EP96/053		02/12/1996		13/12/1995			
Internationale Pate	ntklassifikation (IPK) oder	nationale Klassifikation und IPH	<				
C08J9/14							
				<b>श</b> त			
Anmelder		, _A _I					
BAYER AKTIE	NGESELLSCHAFT (	ət aı. —————————					
Behörde ers	stellt und wird dem Anr	nelder gemäß Aftikei 36 ube	ermilleit.	nalen vorläufigen Prüfung beauftragten			
2. Dieser BER	IICHT umfaßt insgesar	nt 5 Blätter einschließlich o	lieses Deckblatts.				
Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).							
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.							
Diese Anagen annacent meges and							
3. Dieser Ber	icht enthält Angaben z	u folgenden Punkten:		<b>)</b> (			
l ⊠	Grundlage des Ber	ichts					
11 0	] Priorität			and the second of the second o			
III C	] Keine Erstellung ei	nes Gutachtens über Neuhe	eit, erfinderische T	ätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit			
IV [	] Mangelnde Einheit	lichkeit der Erfindung	•				
V 🛭 Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) f der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlage			sichtlich der Neuh und Erklärungen z	eit, der erfinderischen Tätigkeit und ur Stützung dieser Feststellung			
VI C							
VII E		der internationalen Anmeld					
VIII E	Bestimmte Bemerk	kungen zur internationalen A	Anmeldung				
			Datum der Eertigete	llung dieses Berichts			
Datum der Einre	eichung des Antrags		Datum der Ferugste	iding access bollone			
05/06/1997			15	5, 01. 98			
Name und Post Prüfung beauft	anschrift der mit der interr agten Behörde	nationalen vorläufigen	Bevollmächtigter Be	diensteter ST 1			
	Europäisches Patentamt		Heslop, P				
	D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: \$	523656 epmu d	, 16310P, 1	The same seed			
	Fax: (+49-89) 2399-4465		Telefon (+49-89) 23	99-8676			

#### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER **PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP96/05335

l.	Gru	ındlag	ge de	s Be	erichts
----	-----	--------	-------	------	---------

1.	Arti	kel 14 hin vorgeleg	rstellt auf der Grundlage ( <i>Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung naci</i> t wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm e keine Änderungen enthalten.):
	Bes	schreibung, Seiter	::
	1-7		ursprüngliche Fassung
	Pat	entansprüche, Nr	<b>:</b> •
	1-10	0	ursprüngliche Fassung
2.	Auf	grund der Ānderun	gen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
		Beschreibung,	Seiten:
		Ansprüche,	Nr.:
		Zeichnungen,	Blatt:
3.		angegebenen Gri	ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den inden nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich sung hinausgehen (Regel 70.2(c)):
4.	Etw	vaige zusätzliche B	emerkungen:
•	_		

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

6,7 Neuheit (N) Ja: Ansprüche

> Nein: Ansprüche 1-5,8-10

Erfinderische Tätigkeit (ET)

Ja: Ansprüche

Ja:

Nein: Ansprüche 6,7

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)

Ansprüche

1-10 Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP96/05335

ê.

#### VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

#### VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

#### Fortsetzung des Absatzes V

Die nächstliegende, im internationalen Recherchenbericht zitierte Druckschrift ist:

D1 = EP-A-0.421.269.

In D1 wird ein Verfahren zur Herstellung von PU-Hartschaumstoffen beschrieben, wobei Polyole und Polyisocyanate in Anwesenheit von Treibmitteln zu Schaumstoff verarbeitet werden. Besonders bevorzugt ist eine Treibmittelmischung aus 8 Gew.-Teilen (72,7%) Cyclopentan und 3 Gew.-Teilen (27,3%) Isobutan. Ferner können Propan und n-Butan verwendet werden. Diese Treibmittelmischungen können außerdem in Verbindung mit 3,0 Gew.-Teilen Wasser eingesetzt werden.

Die Verwendung der Schaumstoffe als Zwischenschicht für Verbundelemente und zum Ausschäumen von Hohlräumen in Kühlmöbelgehäusen wird ebenfalls beschrieben.

In diesem Zusammenhang, siehe D1, Ansprüche 1-3 und 10; Spalte 11, Zeilen 9-10; Beispiele 1 und 4.

Daher ist der Gegenstand der Ansprüche 1-5 und 8-10 nicht mehr neu und die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT sind nicht erfüllt.

Die mangelnde Neuheit des Anmeldungsgegenstandes ist so augenscheinlich, daß es unmöglich ist, zu bestimmen, welche Aufgabe durch irgendein Merkmal gelöst werden soll. Gegenwärtig ist daher nicht erkennbar, welcher Teil der Anmeldung die Grundlage für einen neuen, gewährbaren Anspruch bilden könnte.

Daher kann keine erfinderische Tätigkeit anerkannt werden und die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT sind nicht erfüllt.

Falls die Anmeldung in der regionalen Phase weiterverfolgt wird, wird darauf hingewiesen, daß die Anmeldung derzeit Verfahrens- und Verwendungsansprüche enthält; die Einheitlichkeit der Anmeldung ist dann nur gegeben, wenn das Produkt des Verfahrens als neu anzusehen wäre.

je (

#### Fortsetzung des Absatzes VII

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in dem Dokument D1 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.

#### Fortsetzung des Absatzes VIII

Die Ansprüche 5 und 7 enthalten "vorzugsweise" Angaben, die keine einschränkende Wirkung haben; sie machen daher die Ansprüche unübersichtlich und nicht knapp gefaßt.

#### ATENT COOPERATION TREATY

	From the INTERNATIONAL BUREAU
PCT	То:
NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)	United States Patent and Trademark Office (Box PCT) Crystal Plaza 2 Washington, DC 20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
Date of mailing (day/month/year) 03 July 1997 (03.07.97)	in its capacity as elected Office
International application No. PCT/EP96/05335	Applicant's or agent's file reference Le A 31 454-PC Pt
International filing date (day/month/year) 02 December 1996 (02.12.96)	Priority date (day/month/year) 13 December 1995 (13.12.95)
Applicant DIETRICH, Karl, Werner et al	
The designated Office is hereby notified of its election made in the demand filed with the International Preliminar  05 June 1997  in a notice effecting later election filed with the International Preliminar  1. The designated Office is hereby notified of its election made is a second of its election made in the international Preliminar in the int	ry Examining Authority on: (05.06.97)
2. The election X was was not was not made before the expiration of 19 months from the priority	date or, where Rule 32 applies, within the time limit under
Rule 32.2(b).	
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  Nathalie Fischer

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 Form PCT/IB/331 (July 1992)

1577146

09/077914

#### ATENT COOPERATION TRE, Y

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING DOCUMENT TRANSMITTED

United States Patent and Trademark Office (Box PCT) Crystal Plaza 2

Crystal Plaza 2 Washington, DC 20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year)

09 July 1998 (09.07.98)

in its capacity as elected Office

International application No. PCT/EP96/05335

PC1/EP96/05335

International filing date (day/month/year) 02 December 1996 (02.12.96)

**Applicant** 

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

copy of the English translation of the international preliminary examination report (Article 36(3)(a))

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

N. Masson

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/310 (July 1992)

002127814

PCT	Vom A	Anmeldeamt auszufüllen			
,					
ANIMPAG	chen				
ANTRAG	Internationales Anmelde	datum			
Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.	Name des Anmeldeamts	und "PCT International Application"			
Samuel Contained Wild.	Aktenzeichen des Anmel (max. 12 Zeichen)	ders oder Anwalts (falls gewünscht) Pt Pt			
Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG					
"Verfahren zur Herstellung von Urethan-Gruppen enthaltenden Hartschaumstoffen"					
Feld Nr. II ANMELDER					
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)  Diese Person ist gleichzeitig Erfinder					
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 51368 Leverkusen,		Telefonnr.:			
DE		0214 30 71166			
Telefaxnr.: 0214 30 34 82					
Fernschreibnr.: 85 101-265byd					
Staatsangehörigkeit (Staat): DE  Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE					
Diese Person ist Anmelder alle Bestim- für folgende Staaten: alle Bestim- mungsstaaten won Amerika angegebenen Staaten  die im Zusatzfeld angegebenen Staaten					
Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEIT		Staaten von Amerika angegebenen Staaten			
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen von Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name d		Diese Person ist:			
District W. A. C.		nur Anmelder			
Dietrich, Karl Werner Am Thelen Siefen 8 D 51519 Odenthal		X Anmelder und Erfinder			
DE 🔗	,	nur Erfinder (Wird dieses Kästchen			
L'aun't	فا	angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)			
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Sta	at):			
Diese Person ist Anmelder alle Bestim-	DE Staaten mit Ausnahme	nur die Vereinigten die im Zusatzfeld			
Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf eine	aaten von Amerika	Staaten von Amerika angegebenen Staaten			
Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Pakänden internationalen int					
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Pers Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitze anzugeben.)		Telefonnr.:			
· ·		0214 30 71166 Telefaxor:			
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 51368 Leverkusen, DE		Telefaxor: 0214 30 34 82			
		Fernschreibnr.: 85 101-265byd			
Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gem spezielle Zustellanschrift angegeben ist.	neinsamer Vertreter bestellt	ist und statt dessen im obigen Feld eine			

Blatt Nr. .2....

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UN	D/ODER (WEITE	RE) ERFINDER
Wird keines der folgenden Felder benutzt, so	ist dieses Blatt de	em Antrag nicht beizufügen.
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vol Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name	llständige amtliche Bezeic des Staats anzugeben)	Diese Person ist:
Eisen, Norbert		nur Anmelder
Gerolsteiner Str. 44 Ulumal	lee 59a	X Anmelder und Erfinder
DE 350937 KÖIN 350999 /	Kölu	nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsi DE	tz (Staat):
mungsstaaten der Vereinigten Sta	<u> </u>	x nur die Vereinigten Staaten von Amerika die im Zusatzfeld angegebenen Staaten
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen voll Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name o	lständige amtliche Bezeici des Staats anzugeben)	hnung. Diese Person ist:
Heilig, Gerhard		nur Anmelder
Drosselweg 40 D 51467 Bergisch Gladbach		X Anmelder und Erfinder
DE Chuike		nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsit DE	z (Staat):
Diese Person ist Anmelder alle Bestimmungsst für folgende Staaten: alle Bestimmungsstaaten der Vereinigten Sta	aaten mit Ausnahme	nur die Vereinigten die im Zusatzfeld angegebenen Staaten
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen voll Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name d	ștândige amtliche Bezeich	inune
The second of th	ies siaais anzugeven)	Diese Person ist:
		Anmelder und Erfinder  nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsit	z (Staat):
Diese Person ist Anmelder alle Person		
für folgende Staaten: and Bestimmungsstaten der Vereinigten Sta	aaten mit Ausnahme aten von Amerika	nur die Vereinigten Staaten von Amerika  die im Zusatzfeld angegebenen Staaten
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen voll. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name d	ständige amtliche Bezeich les Staats anzugeben)	Diese Person ist:
		nur Anmelder
		Anmelder und Erfinder
		nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsit	z (Staat):
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: alle Bestimmungsstaten der Vereinigten Staat	aaten mit Ausnahme aten von Amerika	nur die Vereinigten die im Zusatzfeld Staaten von Amerika angegebenen Staaten
Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einer	n zusätzlichen Forts	

بز	<b>.</b>	

Feld Nr. V	BESTIMMUNG VON STA	TEN
------------	--------------------	-----

			DESTIMINIONG VON STAATEN					
1			· ·	mit v	orgen	ommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens		
ľ	egio		Patent					
	AP ARIPO-Patent: KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swasiland, UG Uganda und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist							
	EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist							
		EP	Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist					
		OA	und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI	und o	≀aure les Pr	ikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, tanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo CT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges 1)		
N	atior	ales l	Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Ve	rfahre	n gewi	ünscht wird, hitte auf der venunkteten I inje angeben).		
	П	AL	Albanien	X				
	一		Armenien			Lettland		
	H	ΑТ	Österreich	Н		Republik Moldau		
	牊			Ш		Madagaskar		
	呂		Australien		MK	Die ehemalige jugoslawische Republik		
	닏		Aserbaidschan			Mazedonien		
	Ш	BB	Barbados		MN	Mongolei		
		$\mathbf{B}\mathbf{G}$	Bulgarien	同		Malawi		
	又	BR	Brasilien	X		Mexiko		
	$\Box$		Belarus /	X				
	X		Kanada	씸		Norwegen		
	H		und LI Schweiz und Liechtenstein	밁		Neuseeland		
	묽			X		Polen /		
	Image: Control of the		China	Ш	PT	Portugal		
	X	CZ	Tschechische Republik	$\Box$	RO	Rumänien		
	Ш		Deutschland	X	RU	Russische Föderation		
l	Ш		Dänemark	$\overline{\Box}$	SD	Sudan		
		EE	Estland	Ħ	SE	Schweden		
			Spanien	H	SG	Singapur		
ĺ			Finnland	片	SI	<b>.</b>		
Ì	$\equiv$		Vereinigtes Königreich	띩		Slowenien		
ì	=		Georgien	X		Slowakei		
l	=			ᆜ	TJ	Tadschikistan		
]	╡		Ungarn	Ш		Turkmenistan		
. !	닉	IL	Israel		TR	Türkei		
ļ	=	IS	Island		TT	Trinidad und Tobago		
ļ	XI		Japan	X	UA	Ukraine		
ا	_]	KE	Kenia			Uganda		
•			Kirgisistan	X		Vereinigte Staaten von Amerika		
[			Demokratische Volksrepublik Korea					
			***************************************		117	Lightein		
ſ	$\nabla$	KR	Republik Korea	님		Usbekistan		
í				ш	AIA	Vietnam		
ľ			Kasachstan	Kästo	chen f	ür die Bestimmung von Staaten (für die Zwecke eines		
L	=		·	natio	nalen	Patents), die dem PCT nach der Veröffentlichung		
ļ	=		Liberia		3 I UL	mblatts beigetreten sind:		
Ĺ	= .		Lesotho					
ٳ	=		Litauen					
L		LU	Luxemburg					
7								
			S	HIP V	311	nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem		
Į.	Jer A	ınmei	der erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen und	er de	m Va	rbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche		
			urückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolg ng der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung					





Zusatzfeld · Wird dieses Zusatzfeld nicht benutzt, so ist dieses Blatt dem Antrag nicht beizufügen.

Dieses Feld ist in folgenden Fällen auszufüllen:

Wenn der Platz in einem Feld nicht für alle Angaben ausreicht:

#### insbesondere:

- Wenn mehr als drei Anmelder und/oder Erfinder vorhanden sind und kein Fortsetzungsblatt zur Verfügung steht:
- Wenn in Feld Nr. II oder III die Angabe "die im Zusatzfeld angegebenen Staaten" angekreuzt ist:
- iii) Wenn der in Feld Nr. II oder III genannte Erfinder oder Erfinder/Anmelder nicht für alle Bestimmungsstaaten oder für die Vereinigten Staaten von Amerika als Erfinder benannt ist:
- Wenn zusätzlich zu dem Anwalt/den Anwälten, die in Feld Nr. IV angegeben sind, weitere Anwälte bestellt
- Wenn in Feld Nr. V bei einem Staat (oder bei OAPI) die Angabe "Zusatzpatent", "Zusatzzertifikat" oder "Zusatzerfinderschein" oder wenn in Feld Nr. V bei den Vereinigten Staaten von Amerika die Angabe "Fortsetzung" oder "Teilfortsetzung" hinzugefügt
- vi) Wenn die Priorität von Inehr als drei früheren Anmeldungen beansprucht wird:
- 2. Wenn der Anmelder für irgendein Bestimmungsamt die Vergünstigung nationaler Vorschriften betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit in Anspruch nimmt:

In diesem Fall sind mit dem Vermerk "Fortsetzung von Feld Nr. .. [Nummer des Feldes angeben] die gleichen Angaben zu machen wie in dem Feld vorgesehen, das platzmäßig nicht ausreicht;

In diesem Fall sind mit dem Vermerk "Fortsetzung von Feld Nr. III" für jede weitere Person die in Feld Nr. III vorgesehenen Angaben zu

In diesem Fall sind mit dem Vermerk "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" oder "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" die Namen der Anmelder und neben jedem Namen der Staat oder die Staaten (und/oder ggf. Europäisches oder OAPI-Patent) anzugeben, für die die bezeichnete Person Anmelder ist.

In diesem Fall sind mit dem Vermerk "Fortsetzung von Feld Nr. II" oder "Fortsetzung von Feld Nr. III" oder "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" der Name des Erfinders und neben jedem Namen der Staat oder die Staaten (und/oder ggf. Europäisches oder OAPI-Patent) anzugeben, für die die bezeichnete Person Erfinder ist.

In diesem Fall sind mit dem Vermerk "Fortsetzung von Feld Nr. IV" für jeden weiteren Anwalt die gleichen Angaben zu machen wie in Feld Nr. IV vorgesehen.

In diesem Fall sind mit dem Vermerk "Fortsetzung von Feld Nr. V" die Namen der betreffenden Staaten (oder OAPI) und nach dem Namen jeder dieser Staaten (oder OAPI) das Aktenzeichen des Hauptschutzrechts oder der Hauptschutzrechtsanmeldung und das Datum der Erteilung des Hauptschutzrechts oder der Einreichung der Hauptschutzrechtsanmeldung anzugeben.

In diesem Fall sind mit dem Vermerk "Fortsetzung von Feld Nr. VI" für jede weitere frühere Anmeldung die gleichen Angaben zu machen wie in Feld Nr. VI vorgesehen.

In diesem Fall ist mit dem Vermerk "Erklärung betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit" nachstehend diese Erklärung abzugeben.

Fortsetzung von Feld IX.

2)

Blatt Nr.	5	

Feld Nr. VI PRIORITĀTS	ANSPRUCH	Weitere Prioritätsansprüche sind in	n Zusztzfeld anazat
Die Priorität der folgenden frü	heren Anmeldung(en) wird hiermit	beansprucht:	angegeben.
Staat (Anmelde-oder Bestimmungsstaat der Anmeldung)	Anmeldedatum (TaglMona(IJahr)	Aktenzeichen	Anmeldeamt (nur bei regionaler oder
(1)	(12 12 1005)		internationaler Anmeldung)
DE	(13.12.1995) 13. Dezember 1995	195 46 461.3	
(2)			
(3)		·	
Dieses Kästchen ankreuzen, wenn die be	glaubigte Kopie der früheren Anmeldung von d	em Amt ausgestellt werden soll, das für die Zwe	cke dieser internationalen Annald
Das Anmeldeamt wird i	iermit ersucht, eine beglaubiges Ab	only described to 7.11.4.3	- 1
	difficiality (en) zu erstellen und den	n Internationalen Büro zu übermitte	ln.
	NALE RECHERCHENBEHÖRI		
die die internationale Recherche du	herchenbehörde (ISA) (Sind zwei oc ionale Recherche zuständig, ist der Name rchführen soll; Zweibuchstaben-Code g	der Behörde anzugeben,	
			oder sonstige Recherche) bereits
herche soweit wie möglich auf e Angabe der betreffenden Anmeldun	verwitte veantragt oder von ihr durchg die Ergebnisse einer solchen früheren Re g (bzw. deren Übersetzung) oder des Rec	echerche, Recherche internationaler Art eführt worden ist und diese Behörde nun cherche zu stützen. Die Recherche oder cherchenantrags zu bezeichnen.	ersucht wird, die internationale der Recherchenantrag ist durch
Staat (oder regionales Amt):	Datum (Tag/Monat/Ja	hr): Aktenzeichen:	:
Feld Nr. VIII KONTROLI	LISTE .		
Diese internationale Anmeldu	ing umfaßt: Dieser internationalen	Anmeldung liegen die nachstehend	
1. Antrag : 5	Unterzeichne	to manufactor (	
2. Beschreibung : 7	Plane Vollmacht	5. X Blatt Itil die	e Gebührenberechnung
3. Ansprüche : 2	Blätter 2. Kopie der al Vollmacht	lgemeinen 6. Gesonderte legten Mik	Angaben zu hinter- roorganismen
4. Zusammenfassung: 1	Blätter 3. Begründung der Untersch	für das Fehlen 7. Sequenzpro	otokolle für Nucleotide minosäuren (Diskette)
5. Zeichnungen :	Blätter	no(a) (dured a []	
Insgesamt : 15	Blätter die Zeilennun Nr. VI kennz	mmer von Feld Druckschri	inzeln aufführen): ftenbestellung gsauftrag
Abbildung Nr der 2	Zeichnungen (falls vorhanden) soll	mit der Zusammenfassung veröffen	tlicht werden
Feld Nr. IX UNTERSCHRI	FT DES ANMELDERS ODER DI	ES ANWALTS	
Der Name jeder unterzeichnenden Po bt, in welcher Eigenschaft die Po	annual to the transfer of the	holen, und es ist anzugeben, sofern sich di	es nicht eindeutig aus dem Antrag
	erson unterzeiennet.	- · · ·	and demining
BAYER AKTIENGE	SELLSCHAFT /	Weitere Unte	rschrifter
.20	1 N/h	s. Blatt 4	r sem II (en
Phy Non-	Ji.V. March		
Dr. Gremm	Dr. Pettrich		
1 Day	Vom Anmeldear	mt auszufüllen ————	
<ol> <li>Datum des tatsächlichen Ein internationalen Anmeldung:</li> </ol>	gangs dieser		2. Zeichnungen
<ol> <li>Geändertes Eingangsdatum a fristgerecht eingegangener U zur Vervollständigung dieser</li> </ol>		·	einge- gangen:
Datum des fristgerechten Eing Richtigstellungen nach Artike	ongo donous C. I.		nicht ein- gegangen:
5. Vom Anmelder benannte Internationale Recherchenbe		6. Übermittlung des Recher Zahlung der Recherchen	chenexemplars bis zur
D.,	Vom Internationalen		- Bashocii
Datum des Eingangs des Akte beim Internationalen Büro:	nexemplars	- O GOSSIGIIOII	

## **PCT**

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktienzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERES	siehe Mitteilung übe	r die Übermittlung des (Formblatt PCT/ISA/2:	internationalen			
Le A 31 454-PC	VORGEHEN	zutreffend, nachsteh	ender Punkt 5				
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedate (Tag/Monat/Jahr)	um	(Frühestes) Prioritätsd	atum (Tag Monat Jahr)			
PCT/EP 96/05335	2 Dezember 1996		13 Dezember	1995			
Anmelder	Anmelder						
Bayer Aktiengesellschaft	et al						
Bayer moraliques vestilis							
Dieser internationale Recherchenbericht Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird d	wurde von der Internationale lem Internationalen Büro übe	n Recherchenbehörd ermittelt.	e erstellt wird dem Ann	nelder gemäß			
Dieser internationale Recherchenbericht	umfaßt insgesamt3_1	Blätter.					
X Darüber hinaus liegt ihm jewe			nterlagen zum Stand de	er Technik bei.			
1. Bestimmte Ansprüche haben sie	ch als nicht recherchierbar er	wiesen (siehe Feld I).					
2. Mangelnde Einheitlichkeit der	Erfindung (siehe Feld II).		·				
3. In der internationalen Anmeld Recherche wurde auf der Gru	ung ist ein Protokoll einer Nu ndlage des Sequenzprotokolls	icleotid- und/oder Ar durchgeführt,	ninosäuresequenz offent	oart, die internationale			
	das zusammen mit der intern	ationalen Anmeldung	g eingereicht wurde.				
	das vom Anmelder getrennt v						
	dem jedoch keine Erklär Offenbarungsgehalt der	rung beigefügt war, o internationalen Ann	daß der Inhalt des Prot neldung in der eingereic	okolls nicht über den hten Fassung hinausgeht.			
	das von der Internationalen F						
		,					
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erf	findung						
X	wird der vom Anmelder einge	ereichte Wortlaut ge	nehmig <b>t</b>				
	wurde der Wortlaut von der	Behörde wie folgt fe	stgesetzt				
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung							
	vird der vom Anmelder einge			ung von dinger Dehärde			
	wurde der Wortlaut nach Reg estgesetzt. Der Anmelder kat nach dem Datum der Absend vorlegen.	n der Internationale	n Recherchenbehorde i	Unethaid eilles Mollais			
6. Folgende Abbildung der Zeichnunge	en ist mit der Zusammenfassu	ing zu veröffentliche	n:				
	wie vom Anmelder vorgesch			keine der Abb.			
	weil der Anmelder selbst keir	ne Abbildung vorges	chlagen hat.				
	weil diese Abbildung die Erfi	ndung besser kennze	eichnet.				

# PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE

51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/21765
C08J 9/14	A1	
		(43) Internationales Yeröffentlichungsdatum: 19. Juni 1997 (19.06.97)
21) Internationales Aktenzeichen:  PCT/EP  22) Internationales Anmeldedatum: 2. December 1996 (0  30) Prioritätsdaten: 13. December 1995 (13.12.9)  71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Le (DE).  72) Erfinder; und 75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIETRICH, Karl [DE/DE]; Am/Thelen Siefen 8, D-51519 Odenth EISEN, Norbert [DE/DE]; Gerolsteiner Strasse 44, Köln (DE). HEILIG, Gerhard [DE/DE]; Drosselwe 51467 Bergisch Gladbach (DE).  74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKT SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	02.12.9  WGW  D5)  BAYE  Everkus  Wern  hal (DI  D-509	MX, NO, PL, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht  Mit internationalem Recherchenbericht.  Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.  er E).  37
54) Title: PROCESS FOR PREPARING RIGID FOAMI		TERIALS CONTAINING URETHANE GROUPS URETHAN-GRUPPEN ENTHALTENDEN HARTSCHAUMSTOFFEN
57) Abstract		·

to 50 parts by weight of C<sub>3</sub>- and/or C<sub>4</sub>-alkanes and 50 to 95 parts by weight of cyclopentane. The invention also relates to the use of the rigid foamed materials thus prepared as composite elements or for filling hollow spaces during the construction of refrigerators.

#### (57) Zusammenfassung

Beschrieben wird die Herstellung von Urethan-Gruppen enthaltenden Hartschaumstoffen unter Verwendung einer Treibmittelmischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen C3- und/oder C4-Alkanen sowie 50 bis 95 Gew.-Teilen Cyclopentan. Ebenfalls beschrieben wird die Verwendung der so hergestellten Hartschaumstoffe als Verbundelemente oder zum Ausschäumen von Hohlräumen im Kühlmöbelbau.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
ВJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	ΚZ	Kasachstan	SI	Slowenien
СН	Schweiz	LÏ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

10

15

30

i

### <u>Verfahren zur Herstellung von Urethan-Gruppen enthaltenden</u> <u>Hartschaumstoffen</u>

Es ist bekannt, Polyurethan-Hartschaumstoffe mit niedrig siedenden Alkanen zu treiben. Mit Vorteil werden hier cyclische Alkane verwendet, die aufgrund ihrer niedrigen Gas-Wärmeleitfähigkeit einen hervorragenden Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit des Schaumstoffes leisten. Hierbei wird vor allen Dingen Cyclopentan verwendet. Cyclopentan hat jedoch aufgrund seines relativ hohen Siedepunktes von 49°C den Nachteil, daß es bei tiefen Temperaturen - und diese sind bei der Anwendung von Polyurethan-Hartschaumstoff als Dämmstoffe bei Kühlmöbeln üblich - kondensiert. Hierdurch trägt es gerade in der Anwendung bei Kühlmöbeln bei diesen tiefen Temperaturen nicht mehr in vollem Maße zur Dämmung bei, darüber hinaus wird durch die unerwünschte Kondensation des Treibmittels ein Unterdruck in der Zelle erzeugt, der wiederum durch erhöhte Schaumfestigkeit bzw. erhöhte Rohdichte aufgefangen werden muß.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Cyclopentan-haltige Treibmittelgemische zur Verfügung zu stellen, bei denen auch bei tiefen Temperaturen die gute Wärmedämmung des Cyclopentans erhalten bleibt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch Zusatz von geringen Anteilen an niedrigsiedenden Alkanen der C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Reihe einerseits die günstige Wärmeleitzahl der Cyclopentan-Schäume erhalten werden kann und andererseits der Zell-Innendruck gerade bei tiefen Temperaturen wesentlich erhöht werden kann. Unter tiefer Temperatur werden dabei üblicherweise Temperaturen unterhalb
 10°C, z.B. zwischen -30°C und +5°C verstanden.

Wichtig für die Treibmittel-Mischungen ist, daß sie bei Raumtemperatur flüssig sind und die sonst gasförmigen C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Bestandteile den Dampfdruck der Gesamtmischung nicht über 1 bar erhöhen. Dies wurde gerade für Mischungen aus Cyclopentan mit n- und/oder Isobutan gefunden, so daß sich hier keine Komplikationen für die Polyurethan-Verfahrenstechnik ergeben. Wenn auch der Beitrag zur Verschlechterung der Dämmwirkung durch Beimischung der niedrigsiedenden Alkane meßbar ist, so ist dennoch die Verschlechterung bei Anteilen von 10 bis 25 Gew.-Teilen überraschend gering. Cyclopentan hat üblicherweise eine gute Löslichkeit in den meisten im Polyurethan-Hartschaum verwendeten

\$

5

10

25

Polyolen. Niedrig-siedende, aliphatische Alkane besitzen eine wesentlich schlechtere Löslichkeit, so daß die Beimischung von  $C_3$ - und  $C_4$ -Alkanen zum Cyclopentan zur Verschlechterung der Löslichkeit des Treibmittels führt. Hier werden nun mit Vorteil Polyole verwendet, welche auf aromatischen Aminen gestartet sind; diese besitzen auch gegenüber acyclischen Alkanen eine ausgezeichnete Löslichkeit.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von harten Urethan- und gegebenenfalls Isocyanuratgruppen-aufweisenden Schaumstoffen durch Umsetzung von Polyolen und Polyisocyanaten sowie Treibmitteln und gegebenenfalls Schaumhilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel eine Mischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen  $C_3$ - und/oder  $C_4$ -Alkanen und 50 bis 95 Gew.-Teilen Cyclopentan verwendet wird.

Als Polyole und Polyisocyanate können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren alle an sich bekannten Ausgangskomponenten eingesetzt werden.

Als Isocyanat-Komponente sind z.B. aromatische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel

#### $Q(NCO)_n$

in der

- 20 n 2 bis 4, vorzugsweise 2, und
  - einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10, C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10, C-Atomen, einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13, C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13, C-Atomen bedeuten, z.B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 28 32 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemi-

10

15

25

30

sche dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere modifizierte Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

Ausgangskomponenten sind für die Polyolkomponente Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht in der Regel von 62 bis 20 000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polylactone und Polyamide, insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 1000 bis 20 000, z.B. derartige, mindestens 2, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, wie sie für die Herstellung von Polyurethanen an sich bekannt sind und wie sie z.B. in der DE-OS 28 32 253, Seiten 11 bis 18, beschrieben werden. Auch Gemische verschiedener derartiger Verbindungen kommen erfindungsgemäß in Frage.

Gegebenenfalls mitverwendet werden weitere an sich bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Flammschutzmittel, Katalysatoren und Schaumstabilisatoren.

Als Flammschutzmittel werden an sich bekannte Flammschutzmittel, vorzugsweise bei 20°C flüssige Produkte, verwendet.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den US-PS 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben. Als Katalysatoren kommen die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren wie tert.-Amine und/oder metallorganische Verbindungen in Frage.

Auch Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie

10

15

20

25

Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlämmkreide, können mitverwendet werden.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205, beschrieben.

Bei der Schaumherstellung kann erfindungsgemäß die Verschäumung auch in geschlossenen Formen durchgeführt werden. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B. Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxidharz, in Frage. In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist. Sie kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß geht man im erstgenannten Fall so vor, daß man in die Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Die Arbeitsweise im letztgenannten Fall besteht darin, daß man mehr schäumfähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letzteren Fall wird somit unter "overcharging" gearbeitet, eine derartige Vefahrensweise ist z.B. aus den US-PS 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden als  $C_3$ - und/oder  $C_4$ -Alkane n- und/oder Isobutan verwendet.

Neben der erfindungsgemäßen Alkan-Mischung können weiterhin 0,5 bis 4 Gew-Teile Wasser als Co-Treibmittel verwendet werden. Bevorzugt werden dabei 1,5 bis 3 Gew.-Teile Wasser als Co-Treibmittel verwendet.

Vorzugsweise wird bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen als Polyolkomponente eine Mischung aus 5 bis 80 Gew.-Teilen Polyol auf Basis aromatischer Amine verwendet. Besonders bevorzugt werden dabei 20 bis 65 Gew.-Teile Polyol auf Basis von aromatischen Aminen verwendet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Treibmittelgemische, welche 5 bis 50 Gew.-Teile C<sub>3</sub>- und/oder C<sub>4</sub>-Alkane, vorzugsweise n- und/oder Isobutan, sowie 50 bis 95 Gew.-Teile Cyclopentan enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Hartschaumstoffe als Zwischenschicht für Verbundelemente und zum Ausschäumen von Hohlräumen im Kühlmöbelbau.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Ausschäumung von Hohlräumen von Kühl- und Kältegeräten verwendet.

Selbstverständlich können auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

Die nach der Erfindung erhältlichen Hartschaumstoffe finden Anwendung z.B. im Bauwesen sowie für die Dämmung von Fernwärmerohren und Containern.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch in ihrem Umfang zu begrenzen.

#### **Beispiele**

### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Rezeptur für Polyurethan-Hartschaumstoff

#### Komponente A

5	50 GewTeile	O-Toluylendiamin gestartete Polyether mit Propylenoxid OHZ = 400
	50 GewTeile	Zucker gestartete Polyether mit Propylenoxid OHZ = 380
	2 GewTeile	H <sub>2</sub> O
	2 GewTeile	Schaumstabilisator B 8423 (Fa. Goldschmidt)
	2 GewTeile	Aktivator Desmorapid 726 b (Fa. Bayer AG)

#### 10 Komponente B

140 Gew.-Teile rohes MDI (NCO-Gehalt: 31,5 Gew.-%)

100 Gew.-Teile der Komponente A wurden mit 12 Gew.-Teilen Cyclopentan und 140 Gew.-Teilen der Komponente B mittels eines Rührers (1 000 UpM) bei 20°C gemischt und in einer geschlossenen Form auf 34 kg/m³ verdichtet.

## 15 <u>Beispiel 2</u> (erfindungsgemäß)

Rezeptur und Verarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1; als Treibmittel wurde jedoch eine Mischung aus Cyclopentan und n-Butan im molaren Verhältnis 85:15 verwendet.

## Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

20 Analog zu Beispiel 1 und 2.

Die Treibmittelmischung bestand aus Cyclopentan und n-Butan im molaren Verhältnis 80 : 20.

### Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Analog Beispiele 1 bis 3.

Treibmittelmischung aus Cyclopentan und i-Butan im molaren Verhältnis 90 : 10.

## Ergebnisse

Von den in den Beispielen 1 bis 3 hergestellten Schaumstoffplatten wurden die Wärmeleitfähigkeiten und Druckfestigkeiten bestimmt.

#### **Tabelle**

20

Beispiel	Wärmeleitzahl [mW/mK] gemäß DIN 52 616, 24°C	Druckfestigkeit [MPa] gemäß DIN 53 421, bei 10 % Stauchung
1	21,1	0,14
2	21,3	0,17
3	21,5	0,19
4	21,4	0,18

Wie die Ergebnisse zeigen, konnte unter Verwendung von n- und i-Butanbeimischungen zu Cyclopentan die Druckfestigkeit bei gleicher Rohdichte der Schaumstoffe verbessert werden.

Die Wärmeleitzahl verschlechterte sich überraschenderweise nicht wesentlich. Bei Verwendung dieser Treibmittelmischungen können somit Schaumstoffe unter weitgehender Beibehaltung der guten Dämmeigenschaften hergestellt werden. Diese können bevorzugt im Kühlmöbelbau eingesetzt werden.

#### **Patentansprüche**

- 1. Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen aus Polyolen und Polyisocyanaten sowie Treibmitteln und gegebenenfalls Schaumhilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel eine Mischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen C<sub>3</sub>- und/oder C<sub>4</sub>-Alkanen und 50 bis 95 Gew.-Teilen Cyclopentan verwendet wird.
- 2. Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als C<sub>4</sub>-Alkan n-Butan verwendet wird.
- 3. Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als C<sub>4</sub>-Alkan Isobutan verwendet wird.
  - 4. Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß neben der erfindungsgemäßen Alkan-Mischung 0,5 bis 4 Gew.-Teile Wasser als Co-Treibmittel verwendet werden.
- Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß vorzugsweise 1,5 bis 3 Gew.-Teile Wasser als Co-Treibmittel verwendet werden.
- 6. Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyolkomponente eine Mischung aus 5 bis 80 Gew.-Teilen Polyol auf Basis von aromatischen Aminen verwendet wird.
  - 7. Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-Teile Polyol auf Basis von aromatischen Aminen verwendet werden.
- Treibmittelmischung für die Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 5 bis 50 Gew.-Teile C3- und/oder C4-Alkane und 50 bis 95 Gew.-Teile Cyclopentan enthält.

- 9. Treibmittelmischung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als  $C_3$  und/oder  $C_4$ -Alkane n-Butan und/oder Isobutan enthält.
- Verwendung von gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellten Polyurethan-Hartschaumstoffe als Zwischenschicht für Verbundelemente und zum Ausschäumen von Hohlräumen im Kühlmöbelbau.

#### INTERNATION L SEARCH REPORT

Incarational application No.

#### PCT/EP 96/05335

#### CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

 $IPC^6 : CO8J 9/14$ 

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

 $IPC^6:C08J$ 

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

#### DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A2, 0421269 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 10 April 1991 (10.04.91), claims 1-2, abstract, example 4	1-10
	·	
X	WO; A1, 9425514 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC), 10 November 1994 (10.11.94), claims 1-3	1-10
	<del></del> -	
	· •	

l	Y	Further documents are listed in the continuation of Box C	
l	ᄺ		•

X See patent family annex.

- Special categories of cited documents:
- document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "A"
- earlier document but published on or after the international filing date
- document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
- document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

9 April 1997 (09.04.97)

Date of mailing of the international search report

Date of the actual completion of the international search

12 March 1997 (12.03.97)

Name and mailing address of the ISA/

Facsimile No.

**EUROPEAN PATENT OFFICE** 

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 96/05335

	101/2	. 30,0	0000
C (Continuati	on). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passa	iges	Relevant to claim No.
A	Dialog Information Services, File 351, Dialog accession no. 010227139, WPI accession no. 95-128394/17, KAO CORP, "Polyurethane foam prodn. giving improved fillability and heat conductivity - using polyol(s) including t-aminoalcohol(s) and foaming agent comprising at least one of 2-methylbutane, n-pentane and cyclopentane"; & JP,A,7053659, 950228, 9517, (Basic)		1-10
	•		
			-
j			
İ			

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

03/02/97

International application No.
PCT/EP 96/05335

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A2-	0421269	10/04/91	AT-T- CA-A- DE-A- DE-D- ES-T- JP-A- US-A,B-	132882 2024714 3933335 59010045 2081887 3152160 5096933	15/01/96 07/04/91 11/04/91 00/00/00 16/03/96 28/06/91 17/03/92
WO-A1-	9425514	10/11/94	AU-A- CA-A- CN-A- EP-A- GB-D- JP-T- US-A-	6258294 2157271 1121351 0695322 9403334 8509512 5444101	21/11/94 10/11/94 24/04/96 07/02/96 13/04/94 08/10/96 22/08/95

## INTERNATIONALÉR RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/ 96/05335

A. KLAS	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENS	STANDES					
IPC6: (	COSJ 9/14 sternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der n	ationalen Klassifikation und der IPK					
	ERCHIERTE GEBIETE						
Recherchier	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifik	ationssymbole)					
IPC6: (							
Recherte, at	per nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichu	ingen, soweit diese unter die recherchierten	Gebiete fallen				
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische D	atenbank (Name der Datenbank und evtt.	verwendete Suchbegriffe)				
C. ALS W	VESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
Kategorie*	Bezeichning der Veröffentlichung, soweit erforde kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.					
X	EP, A2, 0421269 (BASF AKTIENGESE 10 April 1991 (10.04.91), A Zusammenfassung, Beispiel 4	1-10					
X	WO, A1, 9425514 (IMPERIAL CHEMIC 10 November 1994 (10.11.94),	1-10					
	. ·						
		·					
	·						
Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.							
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgameinen Stand der Technik definiert, aber nicht sondern nur zum Verstandnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder							
als besonders bedeutsam anzusehen ist der ihr zugrundeliegenden Theone angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beanspruchte Erfindung kann							
Anmeidedatum veröffentlicht worden ist  Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchen- bericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen  Anmeidedatum veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.  "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die							
besonde "O" Veröffer	ren Grund angegeben ist (wie ausgeführt) ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, ein	Veröffentlichung mit einer oder mehreren \	eröffentlichungen dieser Kategorie in				
Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist beanspruchten Prioritatsdatum veröffentlicht worden ist							
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Reche					
12 Mär	z 1997	0 9. 04. 97					
Nahme und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter					
	NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	DAGMAR JÄRVMAN					

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 96/05335

ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN C (Fortsetzung). Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht Betr. Anspruch Nr. Kategorie\* kommenden Teile Dialog Information Services, File 351, 1-10 Α Dialog accession no. 010227139, WPI accession no. 95-128394/17, KAO CORP, "Polyurethane foam prodn. giving improved fillability and heat conductivity - using polyol(s) including t-aminoalcohol(s) and foaming agent comprising at least one of 2-methylbutane, n-pentane and cyclopentane"; & JP,A,7053659, 950228, 9517, (Basic)

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören 03/02/97

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05335

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A2-	0421269	10/04/91	AT-T-	132882	15/01/96
			CA-A-	2024714	07/04/91
			DE-A-	3933335	11/04/91
	•		DE-D-	59010045	00/00/00
			ES-T-	2081887	16/03/96
			JP-A-	3152160	28/06/91
		• .	US-A,B-	5096933	17/03/92
 WO-A1-	9425514	10/11/94	AU-A-	6258294	21/11/94
,			CA-A-	2157271	10/11/94
			CN-A-	1121351	24/04/96
			EP-A-	0695322	07/02/96
			GB-D-	9403334	13/04/94
			JP-T-	8509512	08/10/96
			US-A-	5444101	22/08/95

52//3)